

## Hacia una superficie de energía potencial global para el $\text{SO}_3(^3A_1)$ ; estudio cuasiclásico de la reacción $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$

Y. Orozco-González, M. Y. Ballester y F. Jorge-Lazo

Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC); yoelvis@if.usp.br

Recibido el 12/12/08. Aprobado en versión final el 24/04/09.

**Sumario.** Se reporta por primera vez una superficie de energía potencial (SEP) global para el  $\text{SO}_3$  en el estado electrónico más bajo en forma de triplete, utilizando el método de expansión doble de muchos cuerpos (DMBE). Se emplearon funciones previamente reportadas utilizando la misma teoría para los fragmentos diatómicos y triatómicos, además de un término electrostático de cuatro cuerpos que considera las interacciones de largo alcance para todos los pares de interacción diátomo-diátomo. La SEP así obtenida, reproduce correctamente todos los límites asintóticos y predice varias configuraciones estables previamente reportadas a partir de cálculos *ab-initio* de orbitales moleculares (como el mínimo global de simetría  $D_{3h}$ ) y resultados experimentales. La superficie obtenida fue caracterizada describiendo las propiedades de los puntos estacionarios y algunos de los mecanismos de reacción que ocurren en ella. La reacción  $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$  fue estudiada utilizando la SEP aquí reportada y el método de las trayectorias cuasiclásicas, siendo la formación de  $\text{SO}+\text{O}_2$  el proceso más favorecido. La función de excitación muestra un comportamiento de tipo captura para las bajas energías. Detalles del mecanismo de reacción y la constante de velocidad son también presentados en este trabajo.

**Abstract.** A Potential Energy Surface for the  $\text{SO}_3$  in the lowest triplet electronic state, using the double many body expansion (DMBE) method is presented. Previous functions reported for diatomic and triatomic fragments, obtained by the same method, as well as four-body electrostatic energy term considering the long range interactions were employed. The so obtained PES reproduces the asymptotic limits and predicts some stable configurations previously reported from molecular orbital *ab-initio* calculations (as the global minimum in  $D_{3h}$  symmetry) and experimental results. Such a six-dimensional function was characterized describing the properties of stationary points and some of the reaction mechanism taking place on it. The reaction  $\text{S}(^3P)+\text{O}_3(^1A_1)$  was studied using the PES and the quasiclassic trajectories method, being formation of  $\text{SO}+\text{O}_2$  the favored process. The excitation function shows a capture type behavior for the low energies. Details for reaction mechanism and rate constant are also presented.

**Palabras clave.** Molecular dynamics, 31.15.xv, Potencial Energy Surfaces, 31.50.Df,34.20.-b.

### 1 Introducción

El concepto de superficie de energía potencial (SEP) desempeña un rol muy importante para el estudio teórico de la dinámica de reacciones químicas, entre otros muchos procesos.<sup>1</sup> La SEP global ofrece la descripción más completa de todos los confórmeros, isómeros e interac-

ciones que ocurren en el sistema molecular estudiado, dentro de los límites de la aproximación de Born-Oppenheimer.<sup>2</sup>

Otro aspecto relevante en relación al uso de las SEP globales, es que permiten realizar cálculos de coeficientes específicos de velocidad de reacción para estados vibracionalmente excitados de los reactantes. Este aspec-

to es de suma importancia para la química de la atmósfera, por la existencia de una serie de procesos que generan moléculas vibracionalmente excitadas.<sup>3,4</sup> Para esta clase de estudios se puede utilizar el método de las trayectorias cuasiclásicas<sup>5,6</sup> (QCT) que resulta bien aplicable a procesos que involucran átomos pesados y altas energías traslacionales.

El principal objetivo de este trabajo consiste en la construcción de una superficie de energía potencial global para el sistema molecular  $\text{SO}_3(^3A)$  que, junto a otras SEP ya reportadas como:  $\text{O}_3$ ,<sup>7</sup>  $\text{HSO}$ ,<sup>8</sup>  $\text{HSO}_2$ ,<sup>9</sup>  $\text{HO}_3$ ,<sup>10</sup>  $\text{O}_4$ ,<sup>11</sup> entre otras, permite lograr un mejor entendimiento del ciclo del azufre en la atmósfera. Este ciclo es de gran interés debido al alto poder contaminante que tienen los compuestos sulfurados y el papel que juegan en la formación de la lluvia ácida.<sup>12</sup> Como segundo objetivo se pretende realizar un estudio preliminar de la reacción  $\text{S}(^3P)+\text{O}^3(^1A_1)$  utilizando los métodos QCT con la SEP construida como potencial de interacción.

Desde el punto de vista teórico se han realizado estudios de la molécula  $\text{SO}_3$  a partir de cálculos *ab-initio* de orbitales moleculares (OM),<sup>13,14</sup> además de estudios experimentales que muestran la existencia de varios de sus isómeros.<sup>15</sup> Sin embargo, no ha sido reportada ninguna superficie de energía potencial global para dicha molécula.

## 2 Superficie de energía potencial DMBE para el $\text{SO}_3(^3A)$

El método DMBE ofrece una metodología muy conveniente para la construcción de SEP por varias razones. En primer lugar, permite utilizar funciones DMBE previamente construidas para los fragmentos poliatómicos del sistema, aprovechando los cálculos *ab-initio* ya realizados. Además de poder utilizar la SEP construida como fragmento de otro sistema mayor. En segundo lugar, se obtiene una función que reproduce la energía potencial de interacción en todas las regiones, siendo las interacciones de largo alcance, donde los cálculos *ab-initio* pueden fallar, descritas fenomenológicamente por las expansiones multipolares. De esta forma, los cálculos *ab-initio* de alto nivel para el sistema estudiado quedan limitados a la optimización y calibración de regiones específicas en la SEP.

En la teoría DMBE<sup>16,17,18</sup> para la construcción de la SEP, la energía potencial de interacción es dividida en dos componentes, el término de las correlaciones dinámicas (dc) y el término extended Hartree-Fock (EHF). A su vez, cada uno de estos términos es desarrollado como una expansión de muchos cuerpos. Para un sistema de cuatro cuerpos, la SEP asume la forma:

$$V(\mathbf{R}) = V_{\text{EHF}}(\mathbf{R}) + V_{\text{dc}}(\mathbf{R}), \quad (1)$$

donde  $\mathbf{R}=\{R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6\}$  representa las seis distancias internucleares y los términos,  $V_{\text{EHF}}$  y  $V_{\text{dc}}$ , quedan representados como:

$$\begin{aligned} V_{\text{EHF}} &= \sum_{\alpha\beta} V_{\text{EHF},\alpha\beta}^{(2)}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{\text{EHF},\alpha\beta\gamma}^{(3)}(R_{\alpha\beta}, R_{\beta\gamma}, R_{\alpha\gamma}) \\ &+ V_{\text{EHF}}^{(4)}(\mathbf{R}) \\ V_{\text{dc}} &= \sum_{\alpha\beta} V_{\text{dc},\alpha\beta}^{(2)}(R_{\alpha\beta}) + \sum_{\alpha\beta\gamma} V_{\text{dc},\alpha\beta\gamma}^{(3)}(R_{\alpha\beta}, R_{\beta\gamma}, R_{\alpha\gamma}) \\ &+ V_{\text{dc}}^{(4)}(\mathbf{R}) \end{aligned}$$

Se debe notar que las sumatorias sobre  $\alpha\beta$  y  $\alpha\beta\gamma$  involucran todos los fragmentos diatómicos y triatómicos respectivamente del sistema de cuatro átomos.

**Términos de dos y tres cuerpos en el  $\text{SO}_3$ .** Para la construcción de la SEP del  $\text{SO}_3$  hemos utilizado, de acuerdo con la teoría DMBE, funciones previamente reportadas para obtener los fragmentos diatómicos y triatómicos; específicamente, la SEP DMBE del  $\text{SO}_2$ <sup>18</sup> para obtener el término de tres cuerpos  $\text{SO}_2$  y los potenciales diatómicos  $\text{SO}$  y  $\text{O}_2$ . De igual forma, ha sido utilizada la SEP DMBE del  $\text{O}_3$ <sup>16</sup> para obtener el término de tres cuerpos  $\text{O}_3$ .

**Término electrostático de cuatro cuerpos.** Para representar el término electrostático de cuatro cuerpos ( $V_{\text{dc}}^{(4)}$ ) se ha utilizado la expresión:<sup>9</sup>

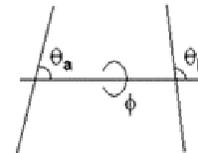
$$V_{\text{ele}}^{(4)}(\mathbf{R}) = \sum_i \sum_{n=4,5} f_i(\mathbf{R}) C_n^{(i)}(R_i, R_{i+3}, \theta_i, \theta_{i+3}, \phi_i) \chi_n(r_i) r_i^{-n}$$

Las funciones  $f_i$  son funciones de intercambio, expresadas en función de las coordenadas generalizadas  $S_i=s_i+s_{i+3}$ :

$$f_i(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[ \beta (\eta S_i - S_j - S_k) \right] \right\}$$

donde  $s_i = R_i - R_i^{\text{ref}}$  representa el desplazamiento de las coordenadas desde la distancia de equilibrio del  $i$ -ésimo fragmento diatómico  $R_i^{\text{ref}}$ ; un razonamiento análogo es válido para los subíndices  $j$  y  $k$ . Los valores de los parámetros  $\beta$  y  $\eta$  se seleccionan bajo el requerimiento de que  $f_i(\mathbf{R})$  debe tender a cero cuando uno de los átomos se aleja infinitamente del triátomo restante y debe ser igual a la unidad en el límite de disociación diátomo-diátomo.

**Figura 1.** Coordenadas intermoleculares utilizadas para definir el término electrostático de cuatro cuerpos. ►



En cambio,  $\chi_n(r_i)$  son funciones que suavizan el comportamiento de las correlaciones dinámicas al acercarse a las cortas distancias:

$$\chi_n(r_i) = \left[ 1 - \exp \left( -A_n \frac{r_i}{\rho} - B_n \frac{r_i^2}{\rho^2} \right) \right]^n$$

donde  $A_n = \alpha_0 n^{-\alpha_1}$  y  $B_n = \beta_0 \exp(-\beta_1 n)$  son funciones auxiliares definidas a partir de los parámetros universales:  $\alpha_0=16.36606$ ,  $\alpha_1=0.70172$ ,  $\beta_0=17.19338$ ,  $\beta_1=0.09574$ . Mientras  $\rho=5.5+1.25(R_0)$  y  $R_0$  es calculado como  $R_0 = 2 \left( \langle r_{\text{AB}}^2 \rangle^{1/2} + \langle r_{\text{CD}}^2 \rangle^{1/2} \right)$  siendo  $\langle r_{\text{X}_1\text{X}_2}^2 \rangle$  el radio

cuadrático medio del electrón más externo del átomo resultante cuando se unen hipotéticamente los átomos  $X_1$  y  $X_2$ . En cambio,  $C_n$  representa los coeficientes electrostáticos de largo alcance en función de las coordenadas intermoleculares  $r_i$ ,  $\theta$  y  $\varphi$  ilustradas en la figura 1. Estos coeficientes asumen la forma ya establecida:<sup>19</sup>

$$C_4 = \frac{3}{4} \left\{ \mu_{AB}(R_{AB})\Theta_{CD}(R_{CD})[\cos\theta_a(3\cos^2\theta_b - 1) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_b\cos\varphi] - \mu_{CD}(R_{CD})\Theta_{AB}(R_{AB}) \times [\cos\theta_b(3\cos^2\theta_a - 1) - 2\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\theta_a\cos\varphi] \right\}$$

$$C_5 = \frac{3}{16} \Theta_{AB}(R_{AB})\Theta_{CD}(R_{CD}) \times [1 - 5\cos^2\theta_a - 5\cos^2\theta_b - 15\cos^2\theta_a\cos^2\theta_b + 2(4\cos\theta_a\cos\theta_b - \sin\theta_a\sin\theta_b\cos\varphi)^2]$$

donde  $\mu(R_{X_1X_2})$  y  $\Theta(R_{X_1X_2})$  son los momentos dipolar y cuadrupolar respectivamente del par  $X_1X_2$  en función de la distancia interatómica  $R_{X_1X_2}$ . Para expresar los ángulos en función de las distancias interatómicas se han utilizado las expresiones aproximadas:<sup>10</sup>

$$\cos\theta_a \approx \frac{R_{BD} + R_{BC} - R_{AC} - R_{AD}}{2R_{AB}}$$

$$\cos\theta_b \approx \frac{R_{BD} + R_{AD} - R_{AC} - R_{BC}}{2R_{CD}}$$

$$\sin\theta_a\sin\theta_b\cos\varphi \approx \frac{(R_{BD} - R_{BC} + R_{AC} - R_{AD}) \times (R_{AD} + R_{AC})}{2R_{AB}R_{CD}}$$

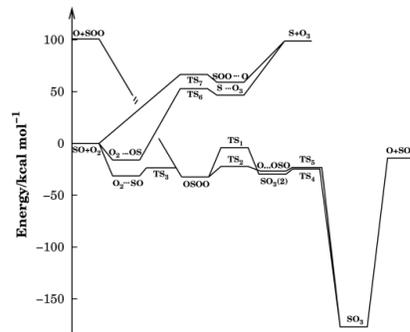
**Caracterización de la SEP 2+3+4<sub>ele</sub> para el  $SO_3(^3A)$ .** En la figura 2 se representa el esquema energético de la SEP 2+3+4<sub>ele</sub> para el  $SO_3(^3A)$ , construido a partir de un estudio detallado de la SEP 6D utilizando algoritmos numéricos para la búsqueda de estructuras estacionarias, analizando los gráficos de contornos y mediante un estudio detallado de la reacción  $S(^3P)+O_3(^1A_1)$ .

La estructura del mínimo global encontrado en la superficie, el  $SO_3$  de simetría  $D_{3h}$ , coincide en buena aproximación con lo reportado en trabajos teóricos<sup>14,20,21</sup> y experimentales.<sup>15</sup> De igual forma, se han encontrado en esta SEP otros isómeros del  $SO_3$  como el  $SO_3(2)$ ,  $S\cdots O_3$  y  $OSOO$ , publicados en trabajos experimentales.<sup>15</sup>

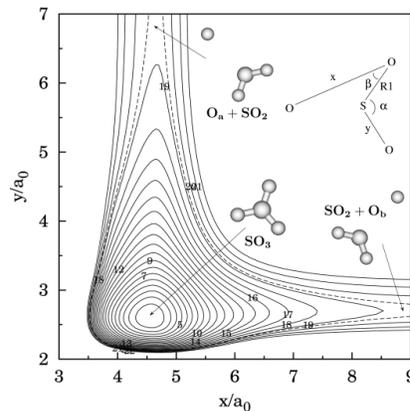
La figura 3, por su parte, muestra un gráfico de contornos para la reacción de intercambio  $O_a+SO_2 \leftrightarrow SO_3 \leftrightarrow SO_2+O_b$ , donde se observa que la formación del  $SO_3$  es un proceso libre de barrera cuando el oxígeno ataca directamente al azufre en el  $SO_2$ . De igual forma, el gráfico de contornos de la figura 4 muestra la ausencia de barrera en la reacción  $O+SOO \leftrightarrow OSOO$ , donde  $SOO$  es un mínimo local (isómero) del  $SO_2$  y el  $OSOO$  es una estructura estable del  $SO_3$ . Los caminos de reacción  $OSOO \leftrightarrow TS_1 \leftrightarrow SO_3(2) \leftrightarrow TS_4 \leftrightarrow SO_3$  y  $OSOO \leftrightarrow TS_2 \leftrightarrow O\cdots OSO \leftrightarrow TS_5 \leftrightarrow SO_3$ , se representan mediante los gráficos de contornos que se muestran en

las figuras 5 y 6 respectivamente.

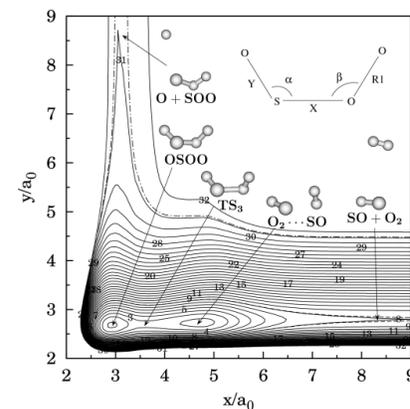
**Figura 2.** Esquema energético de la SEP 2+3+4<sub>ele</sub> donde se muestran las estructuras estacionarias reportadas.



**Figura 3.** Gráfico de contornos que muestra el ataque directo del oxígeno al azufre en el  $SO_2$ . Los contornos comienzan en  $E=-0.6700 E_h$ , con un  $\Delta E=0.0140 E_h$ . La línea discontinua representa el límite de disociación  $O+SO_2$ ,  $E=0.4131 E_h$ . La distancia  $R1$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  fueron parcialmente relajadas ( $2.70 < R1/a_0 < 2.72$ ,  $119^\circ < \alpha < 120.3^\circ$  y  $30^\circ < \beta < 40^\circ$ ) y  $\gamma=180^\circ$ . Nótese la ausencia de barrera para la reacción  $O+SO_2 \leftrightarrow SO_3$ .



**Figura 4.** Gráfico de contornos que muestra el camino de reacción  $O+SOO \leftrightarrow OSOO \leftrightarrow TS_3 \leftrightarrow O_2\cdots SO \leftrightarrow SO+O_2$ . Los contornos comienzan en  $E=-0.4400 E_h$ , con  $\Delta E=0.0070 E_h$ . La línea discontinua representa el límite de disociación  $SO+O_2$ ,  $E=0.3906 E_h$  y la línea de trazos y puntos el límite de disociación  $O+SOO$ ,  $E=0.2289 E_h$ . La distancia  $R1$  ( $2.30 < R1/a_0 < 2.60$ ),  $\alpha(110^\circ < \alpha < 118^\circ)$ ,  $\beta(76^\circ < \beta < 117^\circ)$  y  $\gamma(79^\circ < \gamma < 95^\circ)$  fueron parcialmente relajadas. Se debe notar la ausencia de barrera para la reacción  $O+SOO \leftrightarrow OSOO$ .



El estudio de dinámica cuasi-clásica de la reacción  $S(^3P)+O_3(^1A_1)$ , mostrado más adelante, permitió esclarecer el mecanismo de dicha reacción, encontrándose dos caminos de reacción incluidos en el diagrama energético de la figura 2. Sin embargo, en la figura 7 se representa el principal camino de reacción, mostrándose los complejos que se forman con más frecuencia. Esta SEP reproduce correctamente todos los límites asintóticos, es

decir, cuando se aleja infinitamente uno de los cuatro átomos, se obtiene exactamente la SEP del triátomo restante previamente reportada.<sup>16,18</sup>

### 3 Estudio cuasiclásico de la reacción $S(^3P)+O_3(^1A_1)$

**Procedimientos computacionales.** Para los cálculos de trayectorias cuasiclásticas, la SEP  $2+3+4_{ele}$  ha sido acomodada como potencial de interacción en una versión adaptada del código Venus.<sup>22</sup> Para la integración numérica se seleccionó un paso de  $2.5 \times 10^{-16}$  s, que garantiza la conservación de la energía mejor que dos partes en  $10^4$ .

La sección eficaz para una energía traslacional dada es calculada como  $\sigma_r = \pi b_{max}^2 P_r$  y el 68% de incertidumbre viene dado por  $\Delta\sigma_r = \sigma_r [(N_T - N_r) / N_T N_r]^{1/2}$ , donde  $N_T$  es el número total de trayectorias,  $N_r$  es el número de trayectorias que conducen a reacción y  $P_r = N_r / N_T$  es la probabilidad de reacción. Para determinar el parámetro máximo de impacto ( $b_{max}$ ) que conduce a reacción, se corrieron batches de 100 trayectorias por energía traslacional, manteniendo fijo el parámetro de impacto.

Assumiendo la distribución de Maxwell-Boltzmann para la sección eficaz reactiva sobre la energía traslacional, el coeficiente específico de velocidad de reacción se obtiene como:

$$k(T) = g_e(T) \left( \frac{2}{k_B T} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{\pi \mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty E_{tr} \sigma(E_{tr}) \exp\left(-\frac{E_{tr}}{k_B T}\right) dE_{tr} \quad (2)$$

siendo  $T$  la temperatura,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $\mu$  la masa reducida de los reactantes y

$$g_e(T) = 3/[5 + 3\exp(-570/T) + \exp(-825/T)]$$

considera la degeneración electrónica de los reactantes,  $S(^3P)+O_3(^1A_1)$  y del sistema, en función de la temperatura,<sup>23,24</sup> sabiendo que la SEP se refiere al estado en forma de triplete.

Los efectos de la violación de la energía de punto cero (ZPE) de los productos se corrigió a través del criterio VEQMT,<sup>25</sup> que exige que la energía vibracional de cada producto debe ser mayor o igual que su ZPE.

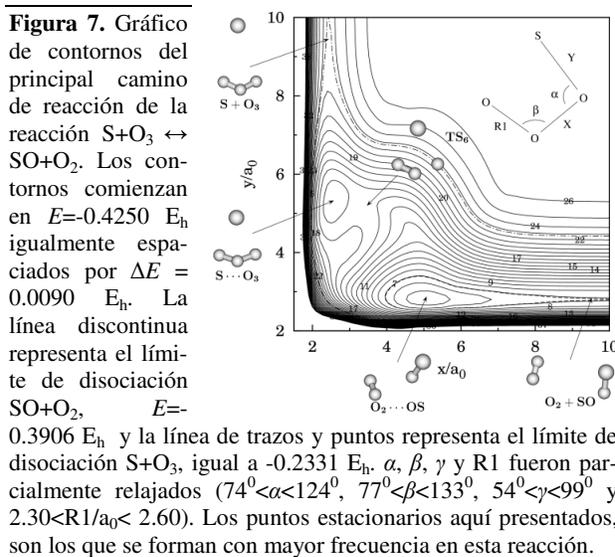
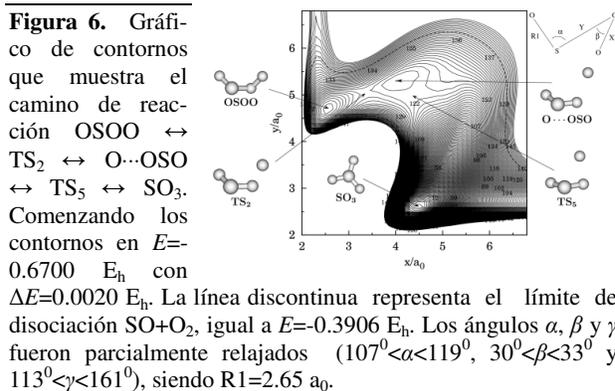
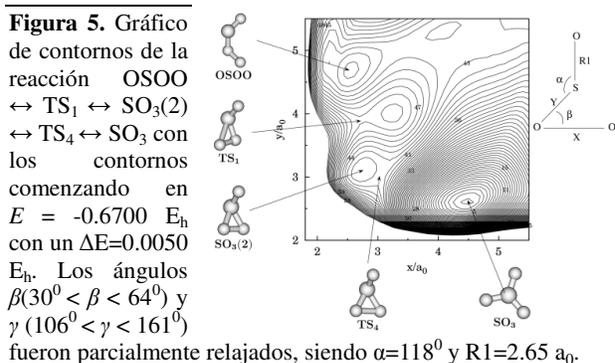
Para monitorear la formación de complejos, se examinó en detalle los gráficos de “distancia vs. tiempo” y las animaciones de 100 trayectorias para  $4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  de energía traslacional, conformando un criterio matemático que identifica de forma automática la formación de complejos en todas las trayectorias.

Se calcularon un total de 2000 trayectorias para cada energía traslacional en el rango de  $0.2 \leq E_{tr} / \text{kcal mol}^{-1} \leq 10.0$ , con el ozono en su estado básico vibracional y fijando la energía rotacional a un valor de  $RT/2$  para cada eje principal, con temperatura rotacional  $T=300 \text{ K}$ .

### 4 Resultados y discusión

De acuerdo con las figuras 2 y 7, la reacción estudiada tiene lugar sin barrera de energía potencial. Las tablas I

y II resumen los resultados de los cálculos de las trayectorias cuasiclásticas para QCT puro y VEQMT respectivamente, siendo  $N_{S...O_3}^{com}$  y  $N_{SOO...O}^{com}$ , el número de veces que la reacción comienza formando el correspondiente complejo y SFC es el número de trayectorias que conducen a reacción sin formación intermedia de complejo.



El proceso favorecido en la reacción fue el de formación de  $SO+O_2$ , solo en algunos pocos casos se obtuvo  $SO_2+O$  como producto de la reacción. Como se observa en las tablas I y II, el principal camino de reacción para

el canal más favorecido es, por mucho, el que comienza con la formación del complejo  $S\cdots O_3$ , con excepción de algunas trayectorias que comienzan con la formación del complejo  $SOO\cdots O$ .

La figura 8 muestra la función de excitación, o sea, la sección eficaz reactiva en función de la energía traslacional, basado en los resultados presentados en las tablas I y II, mostrándose un comportamiento de tipo captura para las bajas energías. La curva de sección eficaz así obtenida, se ajustó a la sección eficaz de captura<sup>26</sup> más un término,  $\pi r^2$ , que reproduce el comportamiento asintótico que muestran los puntos de la figura 8, de tipo esfera rígida, debido a que la sección eficaz no sigue disminuyendo con el aumento de  $E_{tr}$ :

$$\sigma_r(E_{tr}) = n\pi(n-2)^{(2-n)/n} \left(\frac{C_n}{2E_{tr}}\right)^{2/n} + \pi r^2 \quad (3)$$

donde  $C_n$ ,  $n$  y  $r$  son los parámetros de ajuste.

Como puede apreciarse, por el método VEQMT se obtiene una mayor sección eficaz comparada con el método QCT puro, provocado por el aumento de la probabilidad de reacción cuando se corrige la violación de la ZPE de los productos.

Sustituyendo la Eq. (3) en la Eq. (2) y resolviendo la integral, se obtiene la siguiente expresión analítica para la constante específica de velocidad de reacción en función de la temperatura:

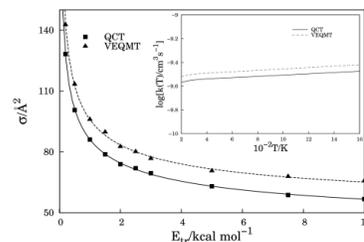
$$k(T) = 2n\pi g_e(T)(n-2)^{(2-n)/n} \left(\frac{2}{\pi\mu}\right)^{1/2} \left(\frac{C_n}{2}\right)^{1/2} \times \Gamma\left(\frac{2n-2}{n}\right) (k_B T)^{(n-4)/2n} + g_e(T)\pi r^2 \left(\frac{8T}{\pi\mu}\right)^{1/2} \quad (4)$$

donde  $\Gamma(\dots)$  es la función gamma. En el inserto de la figura 8, se muestran las constantes de velocidad de reacción QCT y VEQMT en función de la temperatura, calculadas en este trabajo, utilizando la expresión (4).

La constante de velocidad de reacción,  $k(T)$ , será algún valor delimitado por ambas curvas. La constante para VEQMT es mayor que para QCT, justificado por el hecho de que la sección eficaz VEQMT es más reactiva que la QCT. El valor de la constante específica de velocidad de reacción calculado en este trabajo para 300 K es  $k(T)=(3.00\pm 0.17)\times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Este valor difiere de otros valores teóricos reportados<sup>27,28,29</sup> de  $k(T)=(1.2)\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  para la misma temperatura y del valor experimental<sup>27</sup>  $k(T)=(1.2\pm 0.3)\times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , para 298 K y 131-400 Pa de presión.

Esta diferencia sugiere la necesidad de optimizar con cálculos *ab-initio* de alto nivel las estructuras involucradas en los posibles caminos de reacción y recalibrar la SEP con el término EHF de cuatro cuerpos en dichas regiones. Principalmente tal diferencia puede estar relacionada con la altura del estado de transición  $TS_6$ , donde un aumento de la energía del estado de transición  $TS_6$  (similar a lo reportado en la SEP del  $HSO_2$  para el estado de transición  $TS_1$ )<sup>9</sup> puede provocar una notable disminución de la constante de velocidad de reacción en el proceso estudiado.

**Figura 8.** Sección eficaz y constante específica de velocidad de reacción de la reacción  $S(^3P)+O_3(^1A_1) \leftrightarrow SO+O_2$  para los tipos de cálculos QCT y VEQMT. Las dos curvas de la constante específica de velocidad de reacción delimitan el intervalo de error del cálculo clásico.



**Tabla I**  
Resultado de los cálculos de trayectorias para QCT<sup>a)</sup> puro.

$E_{tr}$ kcal/mol	$b_{max}$ Å	QCT			SFC <sup>b)</sup>
		$N_r$	$N_{S-O_3}^{com}$	$N_{SOO-O}^{com}$	
0.2	7.0	1666	1452	9	205
0.5	6.2	1667	1447	6	214
1.0	5.7	1687	1443	7	237
1.5	5.5	1659	1398	5	256
2.0	5.3	1677	1432	7	238
2.5	5.2	1695	1444	7	244
3.0	5.1	1702	1411	6	285
5.0	4.9	1672	1359	4	309
7.5	4.8	1624	1313	8	303
10.0	4.7	1637	1251	15	371

<sup>a)</sup> El número total de trayectorias para QCT es  $N_T=2000$ .

<sup>b)</sup> Sin Formación de Complejo.

**Tabla II**  
Resultado de los cálculos de trayectorias, corrigiendo la violación de las ZPE por el método VEQMT.

$E_{tr}$ kcal/mol	$B_{max}$ Å	VEQMT <sup>a)</sup>				SFC
		$N_T$	$N_r$	$N_{S-O_3}^{com}$	$N_{SOO-O}^{com}$	
0.2	7.0	1425	1321	1119	9	193
0.5	6.2	1390	1305	1119	5	181
1.0	5.7	1443	1357	1134	5	218
1.5	5.5	1417	1339	1108	5	226
2.0	5.3	1444	1352	1150	7	195
2.5	5.2	1394	1315	1106	7	202
3.0	5.1	1438	1350	1103	6	241
5.0	4.9	1411	1322	1063	4	255
7.5	4.8	1291	1211	992	7	212
10.0	4.7	1299	1231	962	12	257

<sup>a)</sup>  $E_{vib_a} \geq ZPE_a$  y  $E_{vib_b} \geq ZPE_b$

La superficie aquí reportada proporciona una función de partida a la cual se le deben realizar correcciones adicionales en función de satisfacer evidencias experimentales o resultados *ab-initio* en las regiones que se considere necesario. Estas correcciones, adicionadas a través del término EHF de cuatro cuerpos, puede alterar las propiedades de algunas estructuras estacionarias, sin embargo, consideramos que el comportamiento cualitativo de la colisión molecular, así como detalles del mecanismo de reacción y del sistema  $SO_3(^3A)$  están apropiadamente descritos en el estudio aquí realizado.

## 5 Conclusiones

En este trabajo se reportó una superficie de energía potencial global para el primer estado electrónico excitado del  $\text{SO}_3$  usando el método de la expansión doble de muchos cuerpos (DMBE). La superficie es una función global dependiente de las seis distancias interatómicas y reproduce apropiadamente los límites asintóticos así como las estructuras de confórmeros aquí caracterizadas. Utilizando el método de las trayectorias cuasiclásicas y la función construida se estudió la reacción  $\text{S}(^3P) + \text{O}_3(^1A_1)$ . Como resultado de dicha colisión molecular se favorece la formación de  $\text{SO} + \text{O}_2$ . Se presentaron detalles del mecanismo de reacción, así como la sección eficaz y constante específica de reacción. Los resultados presentados ofrecen una descripción detallada sobre los procesos que involucran el sistema molecular estudiado.

## Agradecimientos

Y.O.G. agradece al Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) proc. no. 142860/2008-5 por el apoyo financiero en el desarrollo de este trabajo.

## Referencias

1. J. Murrell; S. Carter; S. Farantos; P. Huxley, and A. Varandas, *Molecular Potential Energy Functions* (Jonh Wiley & Sons, 1984).
2. M. Born and R. Oppenheimer, "Quantum Mechanics of molecular systems", *Ann. d. Phys.* 84, 457 (1927).
3. W. Wang; R. Gonzalez-Jonte; and A. J. C. Varandas, "Quasiclassical Trajectory Study of the Environmental Reaction  $\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$ ", *J. Phys. Chem. A* 102 (35), 6935 (1998).
4. R. L. Miller; A. G. Suits; P. L. Houston; R. Toumi; J. A. Mack and A. M. Wodke, "The Ozone deficit problem:  $\text{O}_2(X, v=26) + \text{O}(^3P)$  from 226 nm Ozone photodissociation", *Science* 265, 1831 (1994).
5. D. L. Bunker, "Classical Trajectory Methods", *Methods Comput. Phys.* 10, 287 (1971).
6. R. D. Levine and R. B. Bernstein, *Molecular dynamics reaction* (Oxford University Press: New York, 1974).
7. A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, "A realistic double many-body expansion (DMBE) potential energy surface for ground-state  $\text{O}_3$  from a multiproperty fit to *ab-initio* calculations, and to experimental spectroscopic, inelastic scattering, and kinetic isotope thermal rate data", *Mol. Phys.* 65, 843 (1988).
8. E. M. Núñez and A. J. C. Varandas, "Single-Valued DMBE Potential Energy Surface for HSO: A Distributed n-Body Polynomial Approach", *J. Phys. Chem. A* 105, 5923 (2001).
9. M. Y. Ballester and A. J. C. Varandas, "Double many-body expansion potential energy surface for ground state  $\text{HSO}_2$ ", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7, 2305 (2005).
10. A. J. C. Varandas and H. G. Yu, "Double many-body expansion potential energy surface for ground-state  $\text{HO}_3$ ", *Mol. Phys.* 91, 301 (1997).
11. A. J. C. Varandas and A. A. C. C. Pais, in *Theoretical and Computational models for organic chemistry*, edited by S.

Formosinho, I. Czismadia, and L. Arnaut (Kluwer Academic Publishers, 1991), p. 55.

12. R. P. Wayne, *Chemistry of Atmospheres* (Oxford University Press, 2002).

13. J. M. L. Martin, "Heat of atomization of sulfur trioxide,  $\text{SO}_3$ : a benchmark for computational thermochemistry", *Chem. Phys. Lett.* 310, 271 (1999).

14. S. Dobrin; B. H. Boo; L. S. Alconcel and E. E. Contineni, "Photoelectron Spectroscopy of  $\text{SO}_3^-$  at 355 and 266 nm", *J. Phys. Chem.* 104, 10695 (2000).

15. S.-H. Jou; M. Y. Shen; C. H. Yu and Y. P. Lee, "Isomers of  $\text{SO}_3$ : Infrared absorption of OSOO in solid argon", *J. Chem. Phys.* 104 (15), 5745 (1996).

16. A. J. C. Varandas, "Intermolecular and intramolecular potentials-Topographical aspects, calculation, and functional representation via a double many-body expansion", *Adv. Chem. Phys.* 74, 225 (1988).

17. A. J. C. Varandas, in *Lecture Notes in Chemistry*, ed. A. Lagana and A. Riganelli, Springer, Berlin, vol.75, p.33 (2000).

18. A. J. C. Varandas and S.P.J. Rodrigues, "Intermolecular and intramolecular potentials - Topographical aspects, calculation, and functional representation via a double many-body expansion", *Spectrochim. Acta A* 58, 629 (2002).

19. A. D. Buckingham, "Permanent and Induced Molecular Moments and Long-Range Intermolecular Forces", *Adv. Chem. Phys.* 12, 107 (1967).

20. J. M. L. Martin and P. R. Taylor, "Basis set convergence for geometry and harmonic frequencies. Are h functions enough?", *Chem. Phys. Lett.* 225, 473 (1994).

21. M. Hofmann and P. V. R. Schleyer, "Acid Rain: Ab Initio Investigation of the  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$  Complex and Its Conversion to  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ", *J. Am. Chem. Soc.* 116, 4947 (1994).

22. W. L. Hase et al., "Dynamics of  $\text{X} + \text{CH}_4$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{O}, \text{Cl}$ ) reactions. How reliable is transition state theory for fine tuning potential energy surfaces?", *QCPE Bull.* 16, 43 (1996).

23. D. G. Truhlar, "Multiple Potential Energy Surfaces for Reactions of Species in Degenerate Electronic States", *J. Chem. Phys.* 56, 3189 (1972).

24. J. T. Muckerman and M. D. Newton, "Comment on "Multiple Potential Energy Surfaces for Reactions of Species in Degenerate Electronic States" by D. G. Truhlar.", *J. Chem. Phys.* 56, 3191 (1972).

25. A. J. C. Varandas, "Excitation function for  $\text{H} + \text{O}_2$  reaction: A study of zero-point energy effects and rotational distributions in trajectory calculations", *J. Chem. Phys.* 99, 1076 (1993).

26. A. J. C. Varandas, in *Conferencias Plenarias de la XXIII Reunión Bienal de Química*, edited by A. S. Feliciano, M. Grande and J. Casado, Univesidad de Salamanca, p. 321 (1991).

27. R. Atkinson et. al; "Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of  $\text{O}_x$ ,  $\text{HO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  and  $\text{SO}_x$  species", *Atmos. Chem. Phys.* 4, 1461 (2004).

28. W. B. DeMore et al., "Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12", *JPL Publication* 4, 1 (1997).

29. R. Atkinson; D. L. Baulch; R. A. Cox; R. F. Hampson Jr.; J. A. Kerr; M. J. Rossi and J. Troe, "Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1329 (1997).